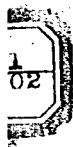
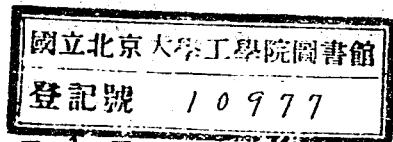


44
11114
12

釀造學補充



華平大學 工學院圖書館
25年3月31日收到
第1768號全部



國立北平大學工學院化學系三年級釀造學補充講義

酵 素 P.P.57—46

[I] 酵素與觸媒

普通化學與生物化學：七十年前，Claude Bernard 就已經說過，實驗室內的化學，和生物體中的化學，初無二致，牠們都能順從同樣的自然律則。這句話是真理，現在已經完全証實了。站在生物化學與普通化學中間的一道藩籬，自從新近化學家關於人工酵素——觸媒——之發現和研究，已於無形中把牠撤去，漸漸至於毀滅。

生命現象，不是一種特殊的化學現象，化學家在牠們的實驗室和一切生物在牠們自己的細胞裏面，雖然所用的工具和所遇外界的條件——溫度，壓力……等等——各個不同，但其所完成的化學工作則一。

我們試瞑目以思，生物體中的化學反應，與實驗室中的化學反應，其最不相同之點在那裏？我想稍為留心一點的人，就可以察出，在生物的四週環境及其本體內部，溫度的變遷必不甚劇，而發生反應時所處的場所，大都中性；拿人體來說，一個人的體溫，超過 37°C ，就呈病態，胃裏的酸量，太多與太少，都不相宜。然而我們所食的食物，即在此低溫度和弱酸性的條件之下，不絕地消化，我們的身體，即在此低溫度和弱酸性的條件之下，吸收養料以資生長。在實驗室情形大異於是，能夠促成化學反應的溫

方
乘
講
二
十
三
年
十
二
月
印
五
十

國立北平大學工學院化學系三年級釀造學補充講義

度，從 100°C 至 1000°C 不等，發生反應時所處的環境，必為強酸性或強鹼性。我們知道，日常的主要食物，內含澱粉，脂肪，蛋白質等等；而這些物質，即在我們體內自起燃燒和養化；若在體外，只有應用火焰那麼高的溫度，才能發生相同的作用。同樣理由，在體外消化食物所需的條件，完全不適宜於人的身體，或者說，簡直立刻會危及我們的生命。這就是表明人工的技巧，無論怎樣，不能趕及天機。這個啞謎，一直到新近，才有點揭破。

生命的工具—酵素— Claude Bernard 曾經想到酵素 (Enzymes) 於人們的生命現象，有莫大的關係；他為得要形容這東西的緊要，無以名之，名之曰“生命的工具；”
方
乘
講
但是，那時候學者們在探索生命的奧秘這條路上，剛剛尋着了一把鑰匙，而未知所以運用這鑰匙的道兒。所以
二
十
三
年
十
二
月
印
五
Claude Bernard 接連着宣稱；“由生物製成的產品，化學家可以同樣地製造出來，但他們永遠不能製造出生物的工具——酵素，因為那是超乎化學現象以外所產生的物體，化學家不能製造一種極簡單的酵素，猶之乎他們不製造出完整的一個生物一樣。”

人工酵素—觸媒— 上面這種說法，在當時很對，到現在便不對了。固然一部分化學家，依舊在他們的化學室裏，用強酸和高溫度的老法子，去進行他們的工作，然而另有一部分，拚命地效法生物，用一種與酵素很相類似的工

國立北平大學工學院化學系三年級釀造學補充講義

具，去仿造生物所能製成的產品，這工具是什麼？就是現今人人所知道的所謂觸媒 (Catalyseur)。

置兩鉑桿於水中，通電弧火，鉑桿即析下極度粉細的質點，懸浮液內。一鉑質點的直徑，在最強的顯微鏡下，可以測定，約為 0.05μ 。如此，我們便得着一種膠質白金，醫藥上用牠當作可溶性酵素。這便是人造酵素的第一個例。

觸 媒

金屬的接觸作用：我們常見極端微量的金屬，在有機體中，能顯呈不可思議的功效，牠具與觸媒同樣的作用，牠能使生命的現象倍呈活氣。LELEZENE曾經指出蛋白質類之被胰腺液消化，若加微量鈣質，則消化特別敏銳，Gabriel Bertrand 試驗錳質在養化酵素 (Oxydases) 作用中所奏的功效，已為一般人所公認。所謂養化酵素者，是一種天然的觸媒，動物或植物用牠作媒介，可將空氣中游離的養氣，固定於有機體上，而成為有機體的組分；我們知道，在尋常溫度下，若沒有養化酵素的幫助，養氣是不易與他物體化合的。生物體中，因含各種各色的養化酵素 (例如 Laccasse)，乃能從空氣中吸取養氣以供其利用。却說，Laccasse 如果沒有錳質和牠一同存在，牠是不會起作用的。新近農業上有過許多大可注意的試驗，倘於應

國立北平大學工學院化學系三年級釀造學補充講義

施放的肥料裏面，加極微量的錳質，結果，對於蕎麥可增加 22.5% 的收成，對於甜蘿蔔 (Bettrave) 可增加 24-26% 的收成。倘於加錳之外，同時並加鋅少許，則收穫量的增加，更為豐富。

觸媒肥料：據 Bertrand 教授在巴斯德學院所作的研究，曾引起農業界的革命，有所謂觸媒肥料 (Engrais Catalytiques) 者，就是完全應用科學的新法，於普通肥料中，加入觸媒。觸媒的種類，不止於錳與鋅；(Rubidium)，鋁 (Aluminum)，氟 (fluor)，碘 (Iode)，硼 (Bore) 等，都曾充當過試驗品。

方
乘
講
二
十
三
年
十
二
月
印
五
十

鋅的觸媒作用及與酵母的關係：鋅對於有些低級有機物的有利作用，自從 1870 年 Raulin 氏發表其著名的工作報告以後，許多人都已經知道了。他是在一種人爲的場所中，用鋅作觸媒，可以產生一種名叫 *Aspergillus* 的黴菌（或名絲狀菌）。用等於其他植物養料的五千分之一鋅粉，能增加 *Aspergillus* 的收穫量至十倍之多。其後 Bertrand 的學生，Janvier 繼續 Raulin 的試驗，所得的結果，更可驚人；他用鋅粉的量，僅等於其他植物養料的二千五百萬分之一，而所獲收穫量的增加，則較原來要多一半有餘。1919 年，Delezene 刊印他的工作報告，他試驗鋅對於蛇毒液所呈顯的功用，尤其是鋅對於細胞內消化作用所呈顯的功用，他考察出由蛇類唾液腺分泌出來的毒液，具消

國立北平大學工學院化學系三年級釀造學補充講義

化能力，其作用猶之一種酵素。再進一步的研究，他知道鋅是毒液中酵素的主要礦物成分，而此酵素的活動力，常與所含的鉍量成正比例，在諸種動物的唾液中，蛇毒液含鋅量最多（0.5—0.6%），故其活動率亦最大。不特此也，不同的蛇毒液，所含的鋅量，亦各不同；由分析結果，可按鋅量的多寡，列成一表，而其活動率的大小，亦恒隨此表中所列鉍量的多寡為增減。因此，我們對於一種毒液的考察，只須施行鉍的定量，便可決定他的毒性劇烈到如何程度。

從上述看來，鋅的作的，猶之酵素，或更鮮明一點說，有些酵素之所以對於生物的消化作用，呈顯其功效者，因為裏面含有鋅質。自然的，這樣的鋅，決不是在原質狀態，而是在化合物狀態。牠的組織，頗不簡單，為一種金屬的有機複雜化合物（Complexe Organo-metallique，富含硫質。

關於蛇毒液的有毒作用，最要的是因為牠所含的酵素，能夠分解生物體中的 Acides nucléiques 和 phosphatides；而這兩種物體在生物的細胞中，關係特別重要，一經破壞，生物遂呈中毒的現象。現在我們可以總說一句，生物之所以會中蛇毒，是因為細胞裏面的 acides nucléiques 和 Phosphatides 為毒液所破壞；毒液之所以能破壞這兩種物質，是因為牠含有一種酵素；酵素之所以能具這樣強烈的

國立北平大學工學院化學系三年級釀造學補充講義

作用，是因為牠含有微量的銻質作觸媒；探本求源，銻質為中毒作用的主宰。

如果我們精密地考察，銻之為物，亦如鈣，鎂，鐵等金屬，在一切動植物的器官，組織和細胞中，不僅能找出牠的痕跡，而且可以尋得多量的存在。哺乳動物的血中，每公升約含銻 15 至 25 Milligrammes；人體的各器官，都含是質，尤以腦髓所含為最富，每人含量，達 1 Decigramme 以上。此外哺乳動物的毛髮，和鳥類的羽毛，含銻亦不少，常同硫黃結合而存在；無疑的，羽毛是排除銻質的一條道路，動物體內的銻，將由此奔達於體外。

各種研究的結論，都指示我們銻為動植物細胞中的主要成分，殆為十二分的可能，一切生命的現象，殆莫不受銻的影響。

自分析方法進步，動植物體中所含的成分，雖微細至於幾十萬分幾百萬分之一，仍然可以查出。這樣微量的物質，是否對於細胞的生命為必需？他們的功用，是否僅為使生物生長時所起的化學反應加速，而這一種加速的作用，是否有時會超過一定限制，不適合於某一種生物的生長條件？這些問題，都是值得研究的。講老實話，現在化學家所知道關於此類問題的答案，實在很少，技術上的缺點，常常使他們不能滿意的解決許多難題。即以鐵素而論，許久以前，就知道牠是生物的主要養分，然而，一直到現

國立北平大學工學院化學系三年級釀造學補充講義

在，人們所獲關於鐵素所呈的功用的知識，仍然非常有限。

鐵的觸媒作用和生物的來源：Moore 教授曾經作過次述的一回試驗：他取養化鐵 或他種鐵鹽的膠性溶液 (Colloidal Solution)，加入炭酸氣溶液中，曝於太陽光下，結果會有 Formaldehyde 生成。由這個簡單的試驗，可以悟出驚人的道理，而成爲探索生命之源的第一重關鍵。我們知道植物的成分，炭水化合物，占百分之五十以上，舉凡纖維也，澱粉也，糖類也，樹膠也，皆屬之，具有分子式 $C_n(H_2O)_m$ ；Formaldehyde 是炭水化合物中最簡單的一個，分子式爲 $C(H_2O)$ ，無數的炭水化合物，我們都可看作由 $C(H_2O)$ 複化而成；換句話說，Formaldehyde 是一切生物的起點，而究其生成的方式，係因 $CO_2 + H_2O$ 用養化鐵作觸媒，藉太陽光的能力，遂互相化合，而起 $CO_2 + H_2O \rightarrow CH_2O + O_2$ 之反應。我們想像太初的時候，一切生物，都不曾有，惟有炭酸氣和水蒸氣，瀰漫於空中，養化鐵是土壤中的主要成分，隨地皆有，太陽的光能，藉養化鐵的接觸作用，把炭酸氣和水，變成最簡單的炭水化合物——Formaldehyde，同時，光的能力，變爲化學能力，儲蓄於 Formaldehyde 分子中，因此，Formaldehyde 遂成了大自然界的始祖，同時也遂成了化學能力的總儲藏室。牠應用着這些豐富的化學能力，施行各種組合作用

國立北平大學工學院化學系三年級釀造學補充講義

(Synthesis)，由簡入繁，毫不需要外界幫助，終於造成這樣一個美麗繁華的大千世界！

但是，在自然界中，由太陽光的能力，變成化學的能力，這種作用，差不多時時刻刻呈露在我們的眼底；誰都知道，那是葉綠素 (Chlorophyll) 的功用；葉綠素藉太陽光線之助，把空氣中的碳酸氣和水蒸氣，變為複雜的有機化合物，這是毫無疑義的。不過要曉得促成最初的光合作用 (Photo-Synthesis) 者，決不是葉綠素，實際上，葉綠素的本身，就是一種很複雜的化合物，牠的分子構造，很像赤血球。純粹的葉綠素，可從植物的綠葉中提取而出，牠是不呈絲毫光合作用的效能的。

方
乘
講
二
十
三
年
十
二
月
印
五
十

1914年 Moore 氏曾發表其對於葉綠素的意見。一般人知道葉綠素是一種綠色顏料 (Green Pigment)，固定於 Chloroplaste (荷葉綠素體) 上面。Chloroplaste 為極微細的圓形質點，裝滿了植物的綠色部分。當我們用熱酒精處理綠色部分的時候，葉綠素遂被溶解，餘留一種無色固形物體 (或稱基質 Stroma)。Moore 氏將此固形物體，用最好的顯微鏡視察，他一點也不困難地發現鐵鹽的存在，這種鐵鹽的形狀，通常為膠體或結晶體；這個，可以証明他向來對於生物來源的觀念，完全是對的了。因為就是這種鐵鹽，具有觸媒的本能，藉太陽光之助，做出那驚天動地的大事業來；牠把禿光的土地，蓋滿了綠黛的菌蕈；牠把荒

國立北平大學工學院化學系三年級釀造學補充講義

涼的地球，廣佈了有活氣的生物；牠的工作，循序漸進，最初只造成 Formaldehyde，隨後由 Formaldehyde 進而變成糖分和澱粉；在這個晨光，鐵鹽以外，chloroplaste 的成分，亦同時產生，產生以後，立即參加光合作用。於此可知葉綠素非光合作用之因，乃光合作用之果。

鐵與鎂：許多討論這個問題的新著作家，主張葉綠素對於光合作用所生的影響，係因其中含有鎂原質；由 Grignard 的研究，鎂是極活動的觸媒，與一切有機化合物之根，都起作用。所謂 Grignard reagent 者，就是以鎂為中樞的一種作用劑，這不過是三十年來的事，現今有機化學中，施行人工組合 (Synthesis) 此物應用極廣，在另一方面，據 Fenton 的實驗，Formaldehyde 確實也可以由石炭酸氣和水分，藉鎂與太陽光之助而產生，與用鐵鹽作觸媒同一原理。

Daniel Bertholet 的試驗：講到太陽光線，我們不要忘記了 Daniel Bertholet 的試驗。他將碳酸氣和水的混合物 (CO_2 的水溶液)，露置紫外光線中，則見有氧氣發生，同時產下 Formaldehyde，接着遂起凝縮 (Condensation) 和複化 (Polymerisation) 兩種作用，生成糖分澱粉纖維等等，剛好同植物在能受日光的土壤中生長，完全符合。他又將碳酸氣和阿母尼亞的混合溶液，露置紫外光線中，即見生成 Formaldehyde 和簡單的四元化合物 (含 C, H, O, N),

國立北平大學工學院化學系三年級釀造學補充講義

後者是蛋白質的起點，亦即為有生命物質 (Matiere Vivante) 的權輿。

酵 素

從上述各點看來，諸種金屬以極微的質量，具極大的功用；由此可以悟到生物原始的啞謎，較之生物學家的進化論，尤形具體而微。我們雖沒達到以人造人的地步，然而執柯伐柯，其則不遠了。這是關於創造方面的話；至於已經成形的生物，在他們生長的時候，仍然靠着觸媒的功用，去吸取空氣中的養料，擴張他們自己的組織和器管。故這些觸媒，遂成了有生命物質的活動中樞，或生機反應 (Reaction Vitales) 的催速者 (Reactif accelerateur)。

三
年
十
二
月
廿
五
十
酵素是怎樣一件東西：現在讓我們去看酵素，是怎樣一件東西？可溶性酵素。如 Diastase (糖化酵素)，具有與鐵鹽等觸媒同樣的性質，牠們對於生命的現象，同樣地有使牠受催速和激動的影響，雖不敢武斷說，酵素完全相同於觸媒，但在大部分情形之下，是類似的。不過酵素的化學性質，我們所知道的，仍然很少。直到今日，化學家多方想製得純淨的酵素，終於沒有成功。於他們的水溶液

國立北平大學工學院化學系三年級釀造學補充講義

中加酒精所得的沉澱，有許多他種有機物夾雜在內。

酵素的性質：講到酵素的物理性質，按 Bayliss 的意見，牠們的構造，完全同金屬的觸媒一樣，就是說，是一種極小的質點，懸浮或溶解於水中，為膠質體 (colloid)，時常擾動，永不靜止，無疑的，這是酵素活動的唯一原因。許久以來，生理學家曾犧牲了不少的腦力，作了不少的試驗，想從各方面去考察酵素的究竟，但是，他們仍然保守着向來的神秘，有人甚至於否認他們的存在，

酵素的種類：由生物所起的每種化學反應，最好是都歸功於一種特別的假定的酵素，為解釋植物組織中的養化作用，我們假定他是由於一種養化酵素 (Oxydase) 或由於一種過養化酵素 (Peroxydase)。為解釋澱粉的消化作用，我們假定他是由於一種澱粉分解酵素 (Amylase)，蔗糖的消化作用，由於蔗糖分解酵素 (Sucrase)。餘可類推。

很多生理學家，想把生物的消化和養化兩種反應，研究透徹，明白地揭示他們的機構。Bayliss 曾給酵素以次之定義：

“酵素 (Enzyme) 是由具有生命的細胞，生產出來的觸媒” 按着觸媒的字義說，他不過能使自然的變化加速。如 Agazotti 氏所宣稱，將澱粉溶液長時間放置，會生成糊精和糖；杯中的糖水，有自起分解而成葡萄糖及

國立北平大學工學院化學系三年級釀造學補充講義

果糖的傾向；故澱粉分解酵素和蔗糖分解酵素僅使反應的速度逐漸增加而已。雖然，我們敢於說一種物體會有起自然變化的可能嗎？澱粉溶液之自解為糊精與糖，和食糖溶液之自解為葡萄糖與果糖，同是因爲有水的 H 離子和 OH 離子的關係。這兩種離子，我們仍然可假想爲一種觸媒；很少有能受酵素作用的化學反應，事前不受另一種觸媒——水——的影響的，又酵素常能以些少的分量，担負巨大的工作；一份（以分量計）的蔗糖分解酵素，可分解 20000 的蔗糖，一份的 Pressure（從反芻類胃中提出來的酵素，用以凝乳。）可凝結 40000 份的乾酪質（Caseine）。

方
乘
講
三
四
五
十

酵素的兩種反對功用：有時候，同一酵素，可作成兩種極端相反的工作。例如，Emulsine 能令生糖質（Glucoside）起加水分解；但 Bousquelot 氏新近曾經指出，Emulsine 又能令已起加水分解的物體，脫水而成 Glucoside。再舉一例，如在植物的葉或人的肝臟裏面，從糖可變澱粉和 Glycogene（動物臟粉），而從澱粉和 Glycogene 亦可變糖；據 Bayliss 的研究，促成這兩種反對作用者，係同一酵素，不過在葉或肝中，糖的生成量，常與澱粉和 Glycogene 的生成量，形成化學平衡，兩種反應的速度，可視爲完全相等。

倘若酵素被假定爲一種分解劑（Agent of analysis），

國立北平大學工學院化學系三年級釀造學補充講義

他們同時也應該被假定爲一種合成劑 (Agent of Synthesis) ; 這是酵素歷史上的一個新發現，在細胞學上，關係極其重要。合成蛋白質的酵素，現在尙少知道，但分解蛋白質的酵素，已略略有點明白，據常理觀之，這許是一而二二而一了。現在化學家已注意到一種酵素，能分解有機物 A 成 a, a', a'' 等物體，等到他參加組合作用的時候，不僅可以把 a, a', a'' 完全組合成 A，並且可以變成 A 的同構異性體 (Isomers) A'。A' 體一經生成，遂不再被酵素侵蝕，如此便可以解釋在含有水化酵素 (hydrölytic Enzymes) 的當兒，生物如何地能照常生長。

方

乘
講

電離與酵素作用的關係和酵素作用的因果問題

二

十
三

年

十
二
月

日

五

十

觸媒作用，就是催速化學反應的速度的一種作用，這個概念，漸漸在生物學上變成很重要的了。但當我們講到觸媒作用的機構時，更足引人入勝。

因此一事，曾經引出許多的假說，最迎合一般人心理的假說，便是把觸媒二字和電離 (Ionization) 這個名詞聯貫起來。電離的舉例如下：

在一種酸或鹼的水溶液中，一部分酸分子或鹼分子，自行析離成某數量的 H 離子或 OH 離子。酸的強弱，視這種酸電離的程度而定，換言之，視 H 離子數目的比例

國立北平大學工學院化學系三年級釀造學補充講義

而定；同理，鹼的強弱，視這種鹼電離的程度而定，換言之，視 OH 離子數目的比例而定。

另一方面，我們知道用酸作觸媒（用鹼理與此同），可以完成大部分酵素所能做的工作。這樣的觸媒，無論為液體或溶液，其性質可與酵素相提並論，除了來源不同之外，差不多沒有什麼旁的區別。他們能作同樣的工作，用同樣的定律，可以節制他們作用的速度。

強的無機酸，如硫酸之類，完全可以比擬於水化酵素 (hydrolytic Enzymes) 或 Emulsine (李類菓實中的一種酵素)。其作用視情形之不同，而方向可以全然相反，加少許硫酸於蔗糖溶液中，則蔗糖可被水化而成葡萄糖及菓糖；酸的力量，更較蔗糖分解酵素為強烈。在反對方向，硫酸對於酒精與醋酸的混合體，可呈脫水作用而生成醋酸酐。

按上述各節，因為參加觸媒作用的，是酸中的 H 離子，故在生物體中，很複雜的觸媒作用，即所謂酵化作用 (Diastatic Reaction) 者，許是由於一種離子，或由於未電離的分子，那是很可能的事。

酵素究竟是如何產生的呢？

1914 年 E. Herzfeld 為此問題，刊印一工作報告，標題為 Contribution to the Chemistry of proteolytic Ferments

國立北平大學工學院化學系三年級釀造學補充講義

普通知道，胃液素(Pepsine胃中的酵素)和胰素(trypsin，胰中的酵素)，能侵蝕類似蛋白質物體的分子，析出較簡單的有機化合物的分子來。但據 Herzfeld 的研究，類似蛋白質(Albumenoids)崩壞以後的產品，如 Peptone, Amino-acids……等，均能參加並有益於這些物體的消化作用。事實上，Pepsine 可用 Peptone, Leucylglycine 替代；trypsin 可用 Glycocolle, Alumine, leucine, Asparagine, Glutamic Acid phenyl analine, tryptoplane 等替代。因此，Herzfeld 給酵素下一個定義說：“酵素是物體崩裂以後的產品，他們在某種物理或化學的條件之下，可使水化作用或方組合作用加速。”這樣說法，似乎使因果混雜，到底是酵素由物體的崩壞作用產生出來的呢？還是崩壞由酵素的接觸作用促成的呢？那是分不清了。但是，我們可以如此的解釋罷；一種化學作用開始，在許多生成的產品中，有些可以加速這化學作用之進行，因此自表面看去，物體的自身，具有增強自身作用的力量，當一種反應發生，許多因應反所生的產品，只要內中的一個是具有觸媒作用的，那末，這反應遂能自己維持進行，並自己增加速度：這一個，通常稱之曰自動接觸作用。(Auto-catalysis)。

却說，有許多生命現象，似乎都靠著自動接觸作用，去繼續他們的運用。

國立北平大學工學院化學系三年級釀造學補充講義

觸媒與酵素比較論

礦物質觸媒，種類衆多，不單只有可溶性(酸)一種，並且還有固體的。

如果可溶性觸媒，能完成可溶性酵素所從事的工作，那末，如 Paul Sabatier 的意見，固體觸媒作用的方式，和酵素作用的方式，應可相提並論。

關於固體觸媒的例，我可以舉出幾個代表：如黑色鉑粉，金屬的鎳，氧化鈾 (Oxyde of Thorium) 等。就黑色鉑粉而論，當他分解氧水(過氧化氫 H_2O_2 溶液)的時候，他是一種脫氧的觸媒；但當他把醇變成醛 (Aldehyde) 的時候，他又是一種氧化觸媒。同樣，金屬的鎳亦按作用時情形，有時爲氫化觸媒；有時又爲脫氫觸媒。氧化鈾亦具有同樣的可逆功用：脫氫或氫化。從這樣幾個例，可以看出一種觸媒所完成的工作，決不只一種。

Paul Sabatier 繼 Berthelot 之後，解釋觸媒作用，謂係由於觸媒表面生成暫時性的結合，例如用鉑粉作氧化觸媒時，起初在鉑的表面，生成一種次氧化鉑。此質甚不安定，氧化時，即放出氧氣而破壞，同時，金屬的鉑，恢復原狀，又可生成次氧化鉑。

固體觸媒作用的速度，實際上，與表面面積成比例；倘使一種粉末，或者是一種大小相等的顆粒，那末，速度就與顆粒的數目成比例。再看酵素作用的速度，也是與質

國立北平大學工學院化學系三年級釀造學補充講義

量 (Masses) 成比例的：假如所有組成酵素的細胞相同的話，那就也會與細胞的數目成比例了。這是酵素與固體觸媒之第一相似點，還有別的：

觸煤亦如酵素，每種有一最適的溫度，在此溫度之下，作用最為迅速而且完全。故用鎳作觸煤，所起的氫化作用，其最適溫度，約在 18°C 左右。

酵素作用的專門性 (Specificity)，亦與固體觸媒同，銅可使酒精脫氫，氧化鈦則可使酒精脫水；同樣，按酵素的性質，葡萄糖可以受好幾種不同的變化，或者供給酒精，或者產生乳酸，或者變成甘露糖醇 (Mannite)，或者完全養化成水和炭酸氣。

乘講
二
十
三
年
十
二
月
印
五
十

此外還有更進一步的比較；Sabater 說過，同是一種左旋糖化酵素 (Levurase)，其活動率常按先天的環境 (產生酵素的環境) 之適順與否，或後天的環境 (酵素滋長的環境) 之便利與否，而有很大的差異。固體觸媒的活動率，似乎也有這樣的情形，在某種條件之下具有某樣作用者，在另一種條件之下，甚至於極度背馳。例如在 200°C 以下從氧化鎳還原得來的鎳，具非常大的靈活率，在赤熱時還原所得者，則極不靈活。

於酵素中，加入些微的有毒物體，遂足使具有生機的物體，失其功用，甚至於被戕害。在粉末狀的觸煤亦然，

國立北平大學工學院化學系三年級釀造學補充講義

尤其是細研成粉的金屬，只須參合一點雜質的痕跡，即夠使他失去所有的接觸效能。

Paul Sabatier 旋又補充說；因為所有這些相同點的緣故，用粉細的固體作觸媒，所致引的接觸作用，完全可比擬於有機體的發酵作用，並且可比擬於生命現象中的一切行爲。他對於此項問題，研究甚深，曾經論到觸媒的少壯與衰老等等問題。但他也承認觸媒與酵素之間，仍然有不少顯著的區別。

雖則還有許多不知道的事體，然而人們對於生命現象常與礦物質觸媒發生連帶關係，這個問題，已具很深刻的印象了。

結 論

- (1) 生命現象的大部分爲化學現象
- (2) 生物之所以能在低溫度低壓力弱酸性之下完成很複雜的化學作用者，係由於一種酵素的接觸作用。
- (3) 酵素就是一種有機的觸媒
- (4) 酵素的產生，由於物體崩壞或合成以後，所成的新物體。
- (5) 創造生物的 agent 爲無機觸媒，創造成功以後，在其生長的過程中，產生一種有機觸媒——酵素，此有機觸媒生成後，即參加複雜的組合與分解作用，以至造成美麗繁複的大千世界。

國立北平大學工學院化學系三年級釀造學補充講義

〔II〕 酵素的一般性質

酵素之分佈於自然界極廣，但爲量至微，且常與他種性質相同的有機雜質混合存在，故欲製成純品，極感困難。因之此種不純物的化性或理性，果屬於酵素，抑屬於酵素以外的雜質，將無法判斷。我們現在所能研究者，只限於極淺狹的範圍，例如欲攷察溶液中有無某種酵素存在，僅能試驗用此溶液能否發生該酵素所能致引之接觸作用；而欲考察該酵素的性質，僅能在牠的水溶液受各種處理工事以後，檢驗其是否毫無變動，是否全部或一部被破壞而已。

方
乘
講
二
十
三
年
十
二
月
印
五
十

由各種簡單試驗的結果，皆證明酵素爲極不安定的化合物；牠們很易轉變爲不具接觸作用的物體。

酵素能溶解於水，淡的甘油，食鹽溶液，及淡酒精液等等溶劑。在其溶液中，加 Ammonium Sulphate 使之飽和，或加酒精過量，均可令其沉澱而出，此種沉澱方法，可使酵素部分淨製，但亦祇能部分淨製而已，因爲他種有機體雜質，多少能被 Ammonium Sulphate 或過量酒精同時沉澱故也。酵素的物理性質，概爲膠體 Colloidal，比較不易滲透 (Non-diffusible)，分子容量頗大，其每一分子的直徑，約與蛋白質用等。

國立北平大學工學院化學系三年級釀造學補充講義

溫度對於酵素的影響—— 酵素在溶液中，受溫度的影響甚大，通常在 70°C 與 100°C 之間，一切酵素，均被破壞。如果將酵素溶液結冰，則接觸作用完全停止，及將溫度漸漸升高，此酵素的活性，又可次第恢復。但有數種酵素，在 0°C 時仍不失其活動力。

每種酵素，均有一最適溫度 Optimum temperature. 在此溫度下，酵母的活動力最大。一般的最適溫度，約在 35°C 與 45°C 之間，蓋即與哺乳動物之血液的溫度相接近也。最適溫度之存在，與下列二條件有密切關係。(1) 溫度增高，酵素接觸作用的速度增大；(2) 溫度增高，酵素自身分解的速度增大。當溫度正達 Optimum temperature 的時候，分解速與作用速成一平衡，但超過 Optimum temperature 時，則平衡打破，酵素遂急劇分解為不具接觸作用的物體。

補助酵素 Co—enzymes—— 在大部分情形之下，一種酵素欲早顯其功用，必藉有 Inorganic ions 補助之。例如唾液及胰液中的 Amylase，非與微量的 Cl-ions 共同存在，即不能令澱粉起加水分解。設取胰液 (Pancreatic juice)，用 dialyse 方法除去 Cl-ions，再令與澱粉溶液對待，則不起任何水化作用；加 Chloride 少量，則 Amylase 的加水分解作用復顯。此外，許多酵素，須具有一定的酸度或鹼度 (例如 Zymase)，然後能產生最大效果。換言之，即一種

方
乘
講
二
十
三
年
十
二
月
印
五
十

國立北平大學工學院化學系三年級釀造學補充講義

酵素所處的環境，其 Hydrogen ion 或 Hydroxy ions 的濃度，須有一定也。Pepsin 所需的酸度 (For its optimum action)，約與 20% 的鹽酸相當。胃中的酸量，恰係此數，故胃液消化蛋白質力甚大，若在中性溶液中，則 Erepsin 的蛋白質分解作用，即不呈顯。酸度略高於胃液中所含，唾液中的 Amylase 將全被分解，故 Amylase 的 optimum action，僅在輕微的酸性溶液中才得發生，與此酸度相當的

H⁺ion 濃度，不過胃液的一——¹——而已。却說，在許多 10000

情形之下，H⁺ions 均可看作一種 Co-enzyme。

方 養化酵素的大部分，均需要微量 Mn⁺⁺ions 作 Co-
乘 enzymes。一定的，還有一大批別種原素的 ions，以其微量
講 存於生物組織中，均能呈 Co-enzymes 的功用，成爲生機
三 反應的重要因素，故 Co-enzymes 的功能，實不在 enzymes
十 之下。

年 酵素之分解——酵素不單止被熱或被 H⁺ions 之改變
十 二，可以促其分解，即受機械的震蕩，或用紫外光線照射，
月 令分子內部起顫動 (Intermolecule vibration)，皆足致此質
印 於崩壞，此研究酵素化學者所極應注意之點。

十 SSpecificity of enzymes——一種酵素，只能對於某種物
體有作用，此與無機觸媒不同之點。例如油脂與炭水化物
二者，加淡酸煎煮，均可水化，但能使脂肪起加水分解的

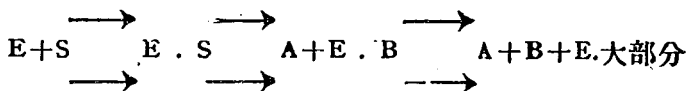
國立北平大學工學院化學系三年級釀造學補充講義

Lipase 酵素，不能令炭水化物起加水分解。澱粉與蔗糖二者，加淡酸煎煮，亦皆可水化，但能使澱粉起加水分解的 diastase 酵素，不能使蔗糖起加水分解；蔗糖與麥芽糖，分子式雖同為 $C_{12}H_{22}O_{11}$ ，但能使蔗糖起 Inversion 成爲轉變糖的 Invertase 酵素，亦不能使麥芽糖變爲葡萄糖。在另一方面，一種酵素，有時亦可作用於全族的同類化合物。例如 Pepsin 可使大部分 Proteins 水化，Emulsine 可使大部分 Glucose 化合物(β -glucosides) 水化——etc etc. 皆是。

The nature of the enzymic action—Enzyme 的接觸作用
方，有兩方面；(1)物理的作用，爲 Adsorption (adhesion 吸
乘着)。 (2)化學的作用，爲暫時性結合，但化學作用，似佔
講優勢，或物理化學作用，同時並進，或化學作用之進行，
三須經過物理作用，均屬可能。酵素的分子容量甚大，此爲
三呈顯 Adsorption 作用的唯一原因，然無疑的，在接觸作用
年進行的期間，亦呈顯中間的化學作用。很可能的，牠與被
十二作用的物體起一種化學結合，生成不安定的 Complex。此
月項 Complex 隨即分解爲兩種物體，一種是原物體的分解產
印品，(Product of decomposition) 另一種是酵素的化合物；
十五後者分解較難，故酵素遂不靈動而漸失其接觸能力。這樣
十的理論，不僅可以解釋酵素的接觸作用之如何進行，同時
並可藉以明瞭酵素的接觸能力之如何漸趨微弱。

國立北平大學工學院化學系三年級釀造學補充講義

若物體 S 受酵素 E 作用以後，崩裂為 A 及 B，其作用內容，可用下式表示之。



酵素的 Specificity 之呈顯，不是因為與某種單獨化合物有結合力量，乃是因為與某一個 Series 中的特別結合線 (Special band) 有結合力量。

Purification of Enzymes:

每種酵素的提淨方法，各不相同。除胃液 (Gastric juice) 和胰液 (Pancreatic juice) 中所含的酵素外，其餘必須將含具該酵素的細胞破壞，然後可達提取之目的。Buchner 用此方法，將酵母細胞磨碎，用高壓力壓出榨汁，得醱酵酵素。他種酵素，有時亦可用同法製得之。此項榨汁，須置低溫度下乾燥，然後應用適當溶劑溶解，接連用化學方法使之分離。其法係選擇一種適當作用劑令酵素沉澱，或用適當吸着劑如高陵土 (Kaolin)，養化鋁 (Alumina) 等，將其吸着。

Sherman 曾從胰液內製得粉狀糖化酵素，(Pancreatic Amylase)；

此種酵素粉，比較尚稱純粹，故其方法可視為一般提

國立北平大學工學院化學系三年級釀造學補充講義

取酵素方法的代表，其說明如次；(1) 取商品 Pancreatine (胰液精) 100 份，加 87 份(論重) 的甘油溶解之，留下的固形物，用遠心分泌機除去。(2) 次取冰水(用冰冷却的沸水)，加酸性磷酸鹽少量，使產生適度的 Acidity, 加此冰水於上流分泌液內過量。各步處理工作，均在 0°C 下行之。加冰水時析下的沉澱物，仍用遠心分泌機分離。(3) 所得液體加入二倍其容積的 Alumina Suspension 中，不斷搖動。再次復用遠心分泌機分離母液，遺下固形物 Alumina, 中含 Amylase 酵素。(4) 將此沉澱，立刻與冰冷的淡鹼液 (NaOH) 對待，急遽攪拌，鹼液中含鹼之量，以產生極輕微鹼性為度，再行分泌機分離。(5) 所得溶液加入二倍其體容的酒精以脫混合溶劑(alcohol: ether=1:1)，此時即見酵素沉澱而出，再用分泌機分離。(6) 所得酵素粉狀物，置真空硫酸乾燥器中乾燥之。Sherman 用此方法從 40gr 的 Pancreatine 製得 0.7grs 的 Amylase 沉澱。此物的性質，極似 Protein, 化性異常靈動，在 40°C 時，於三十分鐘內，能從一種 2% 的澱粉溶液，生產 10000 倍其量的麥芽糖。

Separation of Crystalline Enzymes 一種化合物，如能設法使之結晶，則可得到比較純粹的製品。現今有兩種酵素，Urease 及 Pepsine, 已能製成結晶體，茲紀述其方法如下：

國立北平大學工學院化學系三年級釀造學補充講義

A. Urease 結晶體——1926 年，J. B. Sumner 發表其九年來研究工作的結果，他的最後成功方法，係將 Jack-Bean Meal (含 Urease 最多的豆粉)，與比例適當的醋酮 (Acetone) 水溶液對待，所得的 Extract 冷至 0°C 保持十二小時後，即見有無色八面體 (Octahedra) 的結晶析出，形狀異常微細，產量亦甚稀少，但已夠得上用遠心分泌機把牠分離了。

如此得着的物體，乃一種屬於 Globuline 屬的 Proteing 化性極強，殆可視為 Urease 的純品。若將此物重複結晶，則靈動率 (Activity) 更可增大，可視作最純的 Urease 酵素。用此結晶酵素試驗從 Urea 生產 Ammonia，在 20°C 下乘，每五分鐘，可釋放 120 倍其自身重量的 NH₃，較 Soy bean meal (Urease 的另一策源地，含 Urease 亦甚豐富) 的活性約大八百倍。

1930 Tauber 證實 Sumner 的試驗，1931 年 Waldschmidt-Leitz 亦有同樣的證明。但 Waldschmidt-Leitz 有更重要的觀察，他宣稱當此項 Protein 質的結晶體被 Proteolytic enzyme 水化的時候，其生成物似乎把原有的酵素活性完全保留。因此，他斷定結晶體的本身，並非 Urease 酵素，不過為幾種具有分解 Urea 能力的 Complex Radical 的負載體 (Portor) 而已。

國立北平大學工學院化學系三年級釀造學補充講義

B. Pepsin 結晶體——大前年 (1931) Northrop 宣稱用

下述方法製得 Pepsin 結晶體：

(1) 將商品的 Pepsin 溶解於淡硫酸，加過量的 $MgSO_4$ 飽和溶液，即生沉澱，Pepsin 酵素被吸附於此沉澱中。

(2) 所得含酵素沉澱，加淡輕養化鈉溶液處理，至尚呈輕微酸性為度。此時酵素即入於溶液中。

(3) 加少量淡硫酸於此溶液，生成甚重的沉澱，過濾除去母液，加水於漿泥狀沉澱中，攪拌，再加淡輕養化鈉溶液溶解之，溫度升高至 $45^{\circ}C$ 。徐徐冷下，即再有重厚結晶沉澱析出。

方
乘
講
一
十
三
年
十
二
月
印
五
十

此項結晶體，具 Protein 的特性，牠的 Proteolytic Activity, 雖經接連七次的重複結晶，仍不變易。牠為纖細有規則的六面體 (Hexahedra), 多少類似 Urease 結晶形狀，化性極強。Northrop 的結論，謂此質或為純粹物體，或為兩種或兩種以上物體的固體溶液，性質完全相同於 Protein, 故不論如何，Pepsin 為一種的 Protein。倘此質係一單純的化合物，則據 Northrop 的測定，其分子量當在 33000 至 38000 之間。

國立北平大學工學院化學系三年級釀造學補充講義

[III] 碳水化合物化學概論

(此章應與釀造學講義 P.P. 50—52 對照)

醱酵化學，與碳水化合物關係最爲密切，除製造醬油，須用含蛋白質的大豆作原料，及釀醋須用含酒精的液體作原料外，凡屬釀造酒類，其所用原料，殆無一非碳水化合物。中國飲料酒中之高粱酒，紹興酒，江米酒等，及酒精製造，皆以澱粉質物爲原料；外國飲料酒中之葡萄酒，Rhum 蘋果酒等，皆以糖類爲原料。其他酒類，莫不如是。故研究醱酵化學，必對於碳水化合物化學 (Chemistry of Carbohydrates)，有相當的認識。本章就諸種碳水化合物之與釀造最有關係者，作一簡單迅速的敘述，學者觸類引申之可也。

方
乘
講
二
十
四
年
二
月
十
五

第一節 單糖類

1 單糖類之分類

單糖類 (Simple sugars or monosaccharides) 的分類法有二；(1) 按所含碳原子的數目分類，如 Diose $C_2H_4O_2$, Triose $C_3H_6O_3$Nonose $C_9H_{18}O_9$, 各含 2,3,4.....9 個原子的 C, 就中以 Hexose $C_6H_{12}O_6$, 爲最重要。(2) 按化學構造分類；通常含一個 Aldehyde group 者，稱爲 aldoses, 含一個 Ke on group 者，稱爲 Ketoses。舍此兩種 groups 的糖類，均具還原性，故又稱爲還原糖 (reducing sugars)。Aldohexoses 中，最主要的爲葡萄糖或右旋糖

國立北平大學工學院化學系三年級釀造學補充講義

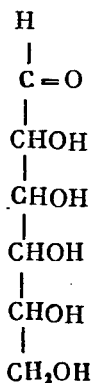
(glucose or Dextrose, d-水化乳糖 (d-galactose ; Keto-hexoses 中，最主要的爲果糖或左旋糖 (Fructose or Levulose) ，及五碳糖 (Pentose) 。

2. Aldo-hexoses 概論

此爲單糖類中最主要者，均含 $-C \begin{smallmatrix} O \\ \parallel \\ H \end{smallmatrix}$ group ，均有

$C_6H_{12}O_6$ 的化學式，故稱爲 Aldo-Hexose。此等之糖，化性極其敏捷，其構造式如次所示：

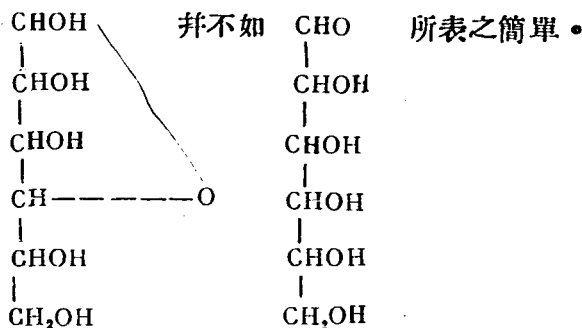
方
乘
講
二
十
四
年
二
月
印
五



但實際上，Aldo-Hexose 中的 Aldehyde group 當非爲

$-C \begin{smallmatrix} O \\ \parallel \\ H \end{smallmatrix}$ 形狀；例如 glucose，其構造式爲

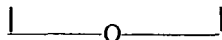
國立北平大學工學院化學系三年級釀造學補充講義



由此構造式觀之，Aldo-hexose 中，含有四個原子，的 asymmetric carbon 用 Vant' Hoff's formula number of stereo-isomers = 2^n (n 代表每一分子中所含 asymmetric Carbons 的數目)，計算 stereo-isomers 的數目，應可得 $2^4=16$ 個。此 16 個可能的 Isomers 中，只有三個存在於自然界；d-glucose, d-mannose, 和 d-galactose。其餘除去一兩個外，Emil Fischer 均曾用 synthèse 的方法，在化學實驗室製得之。

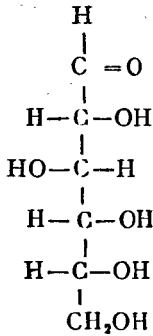
為說明便利起見，Aldo-Hexoses 的構造式，仍採用 $\text{CH}_2\text{OH}-(\text{CHOH})_4-\text{CHO}$

(不用 $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}$)，則 d-glucose



的 stereo-formula，應為

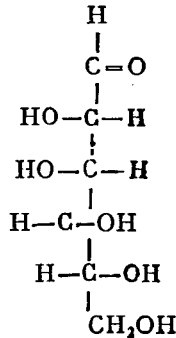
國立北平大學工學院化學系三年級釀造學補充講義



若將每個 Asymmetric C. 上面的 group OH, 在右邊者, 方以 (+) 號表之, 在左邊者, 以 (-) 號表之, 則 d-glucose 的 formula 將為 + - + + ;

二十
四
年
二
月
印
五
十

-mannose 將為 - - + + ,



國立北平大學工學院化學系三年級釀造學補充講義

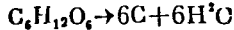
- c. 熔點——含一分子的結晶水，加熱至 86°C 即熔化；但無水葡萄糖，其熔點為 146°C。
- d. specific rotatory power — 100 gr. 的糖，溶解于 100°C 的水，在 20°C 下測驗其 rotatory power，為 +52°8.

化學性質：—

- a. Action of Heat — 葡萄糖被熱至 160°-170°C，即失水而成 glucosan.

$C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_6H_{10}O_5 + H_2O$ 。溫度更高，glucosan 即析解為各種的氣體及焦炭；再進一步與空氣接觸加熱，則焦炭養化而成 CO_2 。

- b. Action of dilute acids — 無甚作用。
- c. Action of concentrated acid — 濃的強酸，尤其在高温，可使 glucose 變成 formic acid $HCOOH$, levulinic acid $CH_3CO(CH_2)_2COOH$, humic acid 等。濃硫酸吸水性甚強，可使 glucose 失去其全部的水而殘留黑色的 carbon。

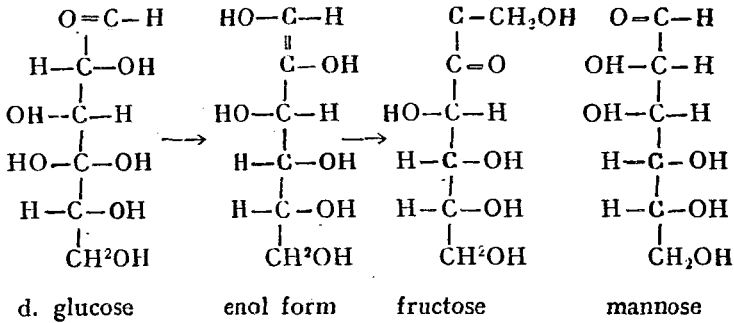


- d. Action of dilute alkalis :

將 glucose 的鹼性溶液加熱，則產生棕色物，同時發生 Caramel 臭氣，此即所謂 Moor 氏試驗是也

國立北平大學工學院化學系三年級釀造學補充講義

。在此作用中，一大羣的 décomposition products 可以得到，就中以 aldehyde resin 為最著。若溶液中含鹼量甚微，則 glucose 可徐徐變為 mannose 和 fructose，中間經過一種 enol form：



方
乘
講
二
十
四
年
二
月
印
五
十

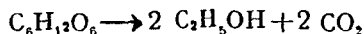
of glucose

e. Action of concentrated alkalis 與強鹼液對待，加熱至 55°C，即分解為 lactic acid $\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$ 。如此生成之乳酸，復在同樣情形之下，若加熱達 70°，則分解為 glucinic acid，後者復被過量的鹼液中，成為 glucinate；繼續加熱，終成 $\text{CO}_2, \text{CH}_3\text{COOH}, \text{H COOH}$ 等。

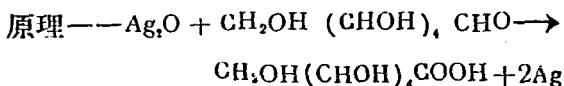
f. Action of reducing reagent. Na Amalgam 能使 glucose 還原為 sorbite，為 optical isomer of glucose.

g. Action of yeast
能起 alcoholic fermentation

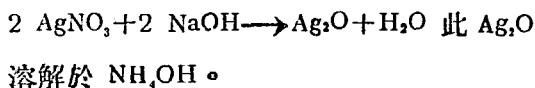
國立北平大學工學院化學系三年級釀造學補充講義



h. Action of oxidizing reagent : Tollen reagent——

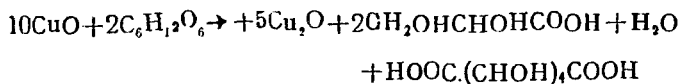


製備：——取 1 gm 的 $Ag(NO_3)$ ，溶解於 10c.c. 的水中，另取 1 gm 的 $NaOH$ ，溶解於 10c.c. 水中，兩液混合，即生 Ag_2O 沉澱，一滴加入輕養化銻，至 Ag_2O 完全溶解為止。



用途：——定性用。取淡的 sugar solution 10c.c. 放於試管內，加 Tollen reagent 數滴，溫熱之，立刻生成鏡狀物於管壁。

Fehling reagent——



製備：——(現作現用)

(1) 34.6 gm 的 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 作成 500c.c. 的

方
乘
講
二
十
四
年
二
月
印
五
十

國立北平大學工學院化學系三年級釀造學補充講義

溶液。

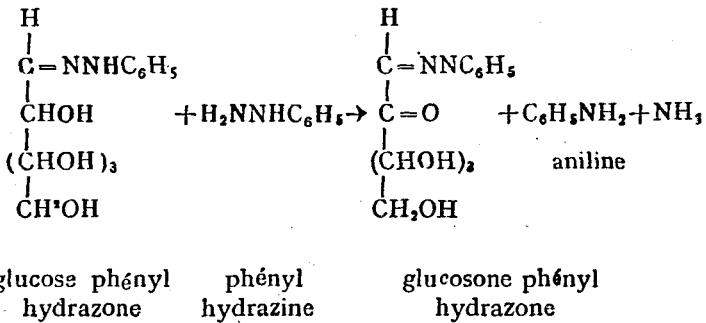
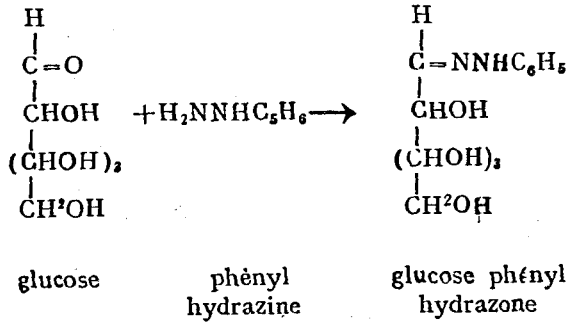
(2) 173 gm 的 Rochelle salt $\text{COONa}(\text{CHOH})_2\text{COOK}$ ，及 60 gm 的 NaOH ，作成 500c.c. 的溶液。

(3) 混合上述兩種溶液，即成 Fehling. solution.

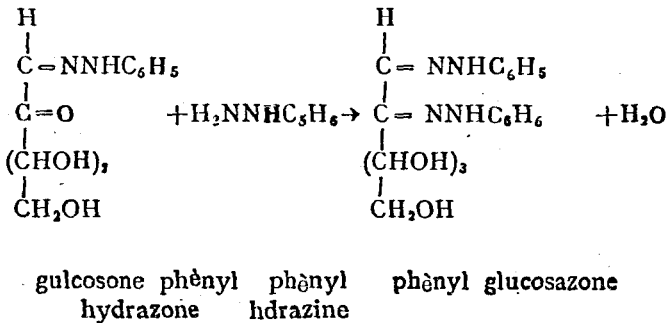
用途—定性定量皆可用。10c.c. 的此項溶液，可還原 0,05 gm 的 glucose 或 0,0475 gm 的 sucrose (after inversion):

i. Reaction with phényl hydrazine (Fischer)。當 glucose 與 phényl hydrazine 一同處理，則生成 glucose hydrazone $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.N:C}_6\text{H}_4\text{O}_5$ ，加熱 glucose hydrazone，同時溶液中尚有過量的 Phényl hydrazine，及少量的 acetic acid 存在時，則生成 glucosazone，為黃色結晶。其全部作用如下所示。

國立北平大學工學院化學系三年級釀造學補充講義

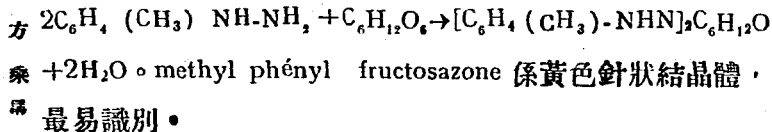


方
乘
講
二
十
四
年
二
月
印
五
十



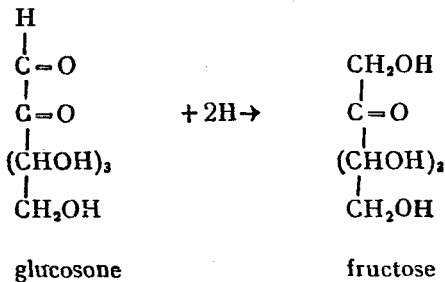
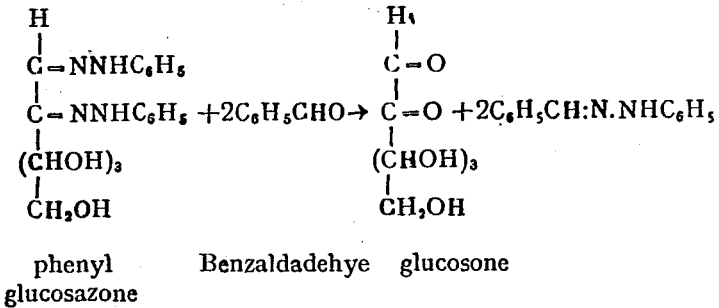
國立北平大學工學院化學系三年級釀造學補充講義

Osazone 之生成，在研究糖化學上，極其重要。差不多所有糖類，均能生成 osazone，但各種 osazones 的性質互異，hydrazones 亦然，尤其對於冷水之溶解量，區別甚大。利用是項反應，得以分開兩種或兩種以上的糖類。在另一方面，糖的定性亦常借助於 hydrazine 反應，其方法有種種；如生成 osazone 結晶的形態之觀察，熔點 (Melting point) 或旋光度的測定等皆是。有些糖類，對於 phényl Hydrazine 的替代品，其作用更為顯著；例如 methylphenyl hydrazine $C_6H_4 (CH_3) NH NH_2$ 與 glucose 無作用，與 fructose 對待，則起次之反應：



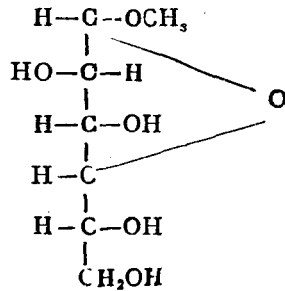
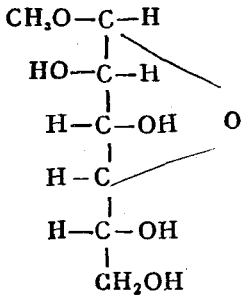
二十
四年
二月
印五
十
Osazone 反應，在糖的純製 (purification)，亦屬重要。如糖中含多量雜質，可加 phényl hydrazine 於其水溶液中，加熱即生成 osazone；蒸發之，得 osazone 的結晶體。用鹽酸或 benzaldehyde 處理 osazone，則 glucosazone 初變為 osone，後者變為 Ketone

國立北平大學工學院化學系三年級釀造學補充講義



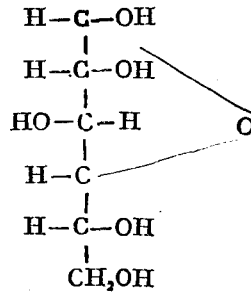
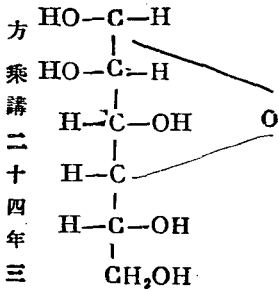
j. 若將 glucose 與 methyl alcohol, 鹽酸, 一同處理, 則生兩種 methyl glucosides 一種為針狀結晶, 晶體甚長, 具 + 157° 的旋光度, 名為 α methyl glucoside 另一種為 rectangular prism 的晶形, 具 - 33° 的旋光度, 名為 β methyl glucoside。在兩者的混合溶液中, 若加熱蒸發之, 則一種, 在 98°C 以下結晶而出; β 一種, 在 9.8°C 以下結晶而出。

國立北平大學工學院化學系三年級釀造學補充講義



alpha methyl glucoside beta methyl glucoside

由此兩種 glucosides 之生成，可證明 d-glucose 有兩種 optical isomers 存在，其式如下：

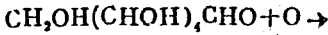


alpha d-glucose

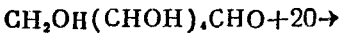
beta d-glucose

k. Glucose 受 bromine 的氧化作用，則變成 gluconic acid，牠的 aldehyde group 氧化而為 Carboxyl group.

國立北平大學工學院化學系三年級釀造學補充講義

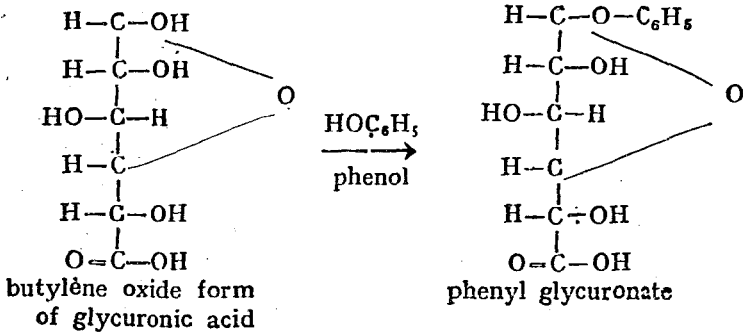


Glucose 與淡硝酸一同煮沸，則其分子的兩端均被養化成爲 saccharic acid



Glucose 用 hydrogen peroxyde 處理，則其分子一端所含之 aldehyde group 不受變化，其另一端所含之 alcohol group— CH_2OH ，被養化而成 glycuronic acid；此物，生成於動物細胞中，具抗毒性，對於有毒物質，如 phenol 及 skatoxyl, Indoxyl 等，皆能與之結合而成無毒性物質，故動物細胞，常藉以抵抗此等毒物。

方
乘
講
二
十
四
年
三
月
印
五
十



國立北平大學工學院化學系三年級釀造學補充講義

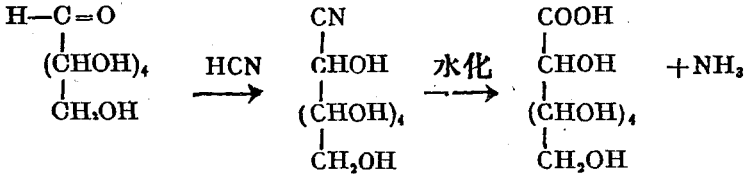
當 Protein 在動物腸胃中腐敗時，生成 skatol, Indol 及 phenol, 次 skatol 及 indol 養化成 skatoxyl, 及 indoxyl ; 後二者再與 acide glycurodique 結合，失水而成 glycuronates。如此生成之 glycuronate, 乃由小便中排洩而出。許多種類之物體，如 Camphor, Thymol, Turpentine 及 chloral hydrated 等，當牠們被動物吸食於體內，皆能變為 glycuronates.

從低級糖類變為高級糖類的法則：—

含六個 C 原子的糖，可變為含七個 C 原子的糖，其方法如次所述；一將 glucose 與 Hydrocyanic acid 對待，生成 Cyanhydrine, Cyanhydrine 水化以後，成功 glucoheptonic acid, 後者被熱即失水而成 gamma lacton, 將 γ -lacton 還原，即生成 glucoheptose。反覆施行此項工事，則含 8 個及 9 個 C 原子的糖，順次可以得到。

國立北平大學工學院化學系三年級釀造學補充講義

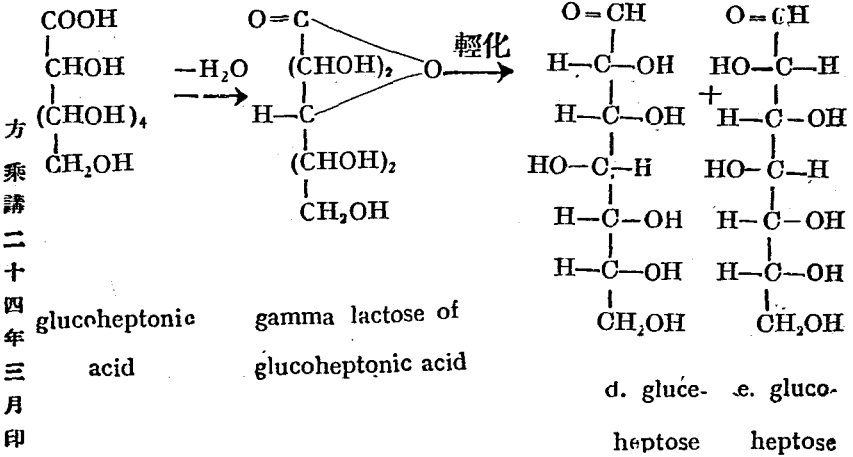
(E. Fischer)



d. glucose

d. glucose
cyanhydrine

glucoheptonic acid



glucoheptonic
acid

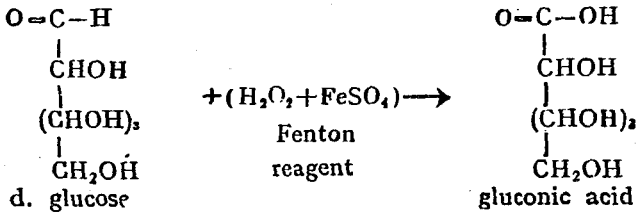
gamma lactose of
glucoheptonic acid

d. gluco-
heptose e. gluco-
heptose

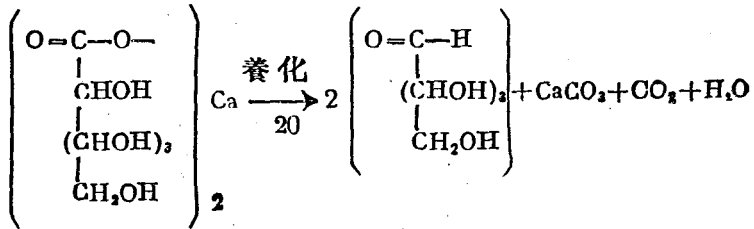
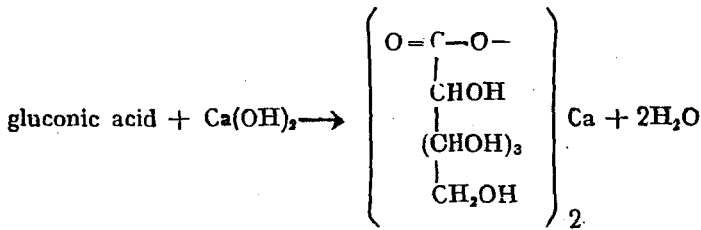
國立北平大學工學院化學系三年級釀造學補充講義

從高級糖變為低級糖的法則——

將 glucose 用 Fenton reagent ($H_2O_2 + FeSO_4$) 養化之，成 gluconic acid，次將 gluconic acid 的鈣鹽，施行進一步的養化作用，遂得 d. arabinose.



方
乘
講
二
十
四
年
三
月
印
五
十

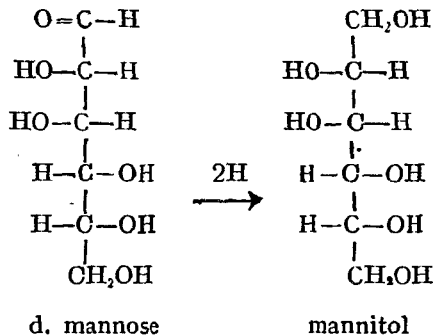


d. arabinose

國立北平大學工學院化學系三年級釀造學補充講義

4. 其他 aldo-Hexose

d: Mannose : 游離狀態的 d. mannose , 自然界中不含
 有之, 但以 mannosans (Polysaccharides) 形狀而
 存於象牙乾果 (Ivory nuts), 咖啡豆 (coffee beans),
 及棗核 (Date stone) 中; 水化之, 即得 d. man-
 nose。d. mannose 的性質, 幾與 d. glucose 完全
 相同; 加 phenyl hydrazine 處理, 亦得同樣的
 osazone; 但與 methyl hydrazine 作用, 能生成不
 溶性的 alpha methyl hydrazone, 是其特點。牠最
 易被酵母作用而起酒精醱酵; 還原以後, 即變為
 一種含六個炭原子的酒精 (mannitol).



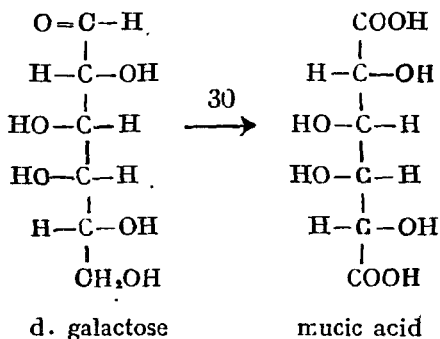
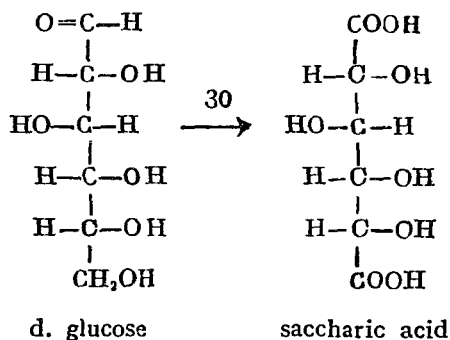
Mannitol 存於芹菜 (celery), 橄欖 (olives), 香

國立北平大學工學院化學系三年級釀造學補充講義

菌 (mushrooms) , 及紫丁香花 (syringa) 等植物體中。

- d. Galactose. 亦如 mannos 常與 glucose 或他種糖化合而存于自然界。乳糖 (lactose) 含一份子的 Galactose 及一份子的 glucose; 與凡 aromatic series 或 aliphatic series 的物體結合, 失水而成 Galactosides, 亦猶 Glucose 之失水而成 Glucoside 一樣。又 d. galactose, 常以 Polysaccharide 形狀 (galactans) , 存于海草 (Agar-agar, mousse of island) 中; 桃李, 蘋果, 木瓜等果實所含的 Pectins, 與 galactosans 相類似。d. galactose 只有特殊培養的酵母, 方能使之醱酵; 牠的大部份性質, 雖似 glucose, 然由其甜味及 osazone 之不同, 可以區別之。又此物受淡硝酸的養化作用, 將生成不溶性的 mucic acid, 後者為 saccharic acid 的 stereo-isomer 。

國立北平大學工學院化學系三年級釀造學補充講義



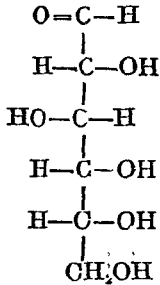
5. Keto-hexose

理論上，Keto-hexose 的 stereo-isomers，其數可有八個，但存于自然界的，只有 d. fructose 和 d-sordose 二種而已。

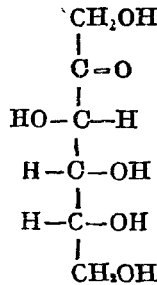
d fructose—亦名左旋糖 (levulose) 或果糖 (fruits sugar)，向右旋光度甚大，但 E. Fisher 仍稱

國立北平大學工學院化學系三年級釀造學補充講義

之爲 d. fructose，因其與 d. glucose 性質極相接近故也。比較兩者的構造式如下：



d. glucose

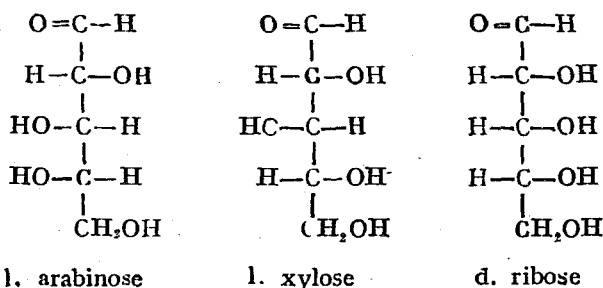


d. fructose

將 d. fructose 與 phenyl hydrazine 同熱，即得 Fructosazone，游離的 fructose，存于蜜糖及許多成熟的果實中。蔗糖 (sucrose) 係一種 Disaccharide，爲一分子的 glucose 與一分子的 fructose 結合，失去一分子的水而成；故蔗糖水化，仍得等量的 glucose 及 fructose。d. Fructose 最易起酒精發酵；與 HCl 同熱，則產生 20% 的 methyl Hydroxy-furfural 至于 aldo-hexose 受同樣處理時，其 Hydroxy furfural 的產量僅達 1% 而已。

國立北平大學工學院化學系三年級釀造學補充講義

tric, carbon, 故 stereo-isomèr 的數目, 應可得 $2_n = 2^3 = 8$. 在此 8 個可能有的 aldo-pentose 中, 內有三個存于自然界, 即 l. xylose, l. arabinose 和 d. ribose 是。



(右旋光)

(右光旋)

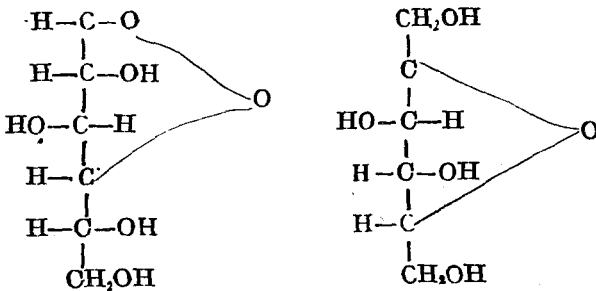
此等糖類, 在自然界, 常非游離狀態, 係與有幾種蛋白質類 (nucleo-proteins) 結合而成複雜化合物, 或失水成 Pentosans, 廣佈于植物界, 形成樹膠及黏液。Pentose 有時存于 urine 中, 尤以 l. arabinose 為常見。

將 arabic gum 或 gum of cerise 加酸水化, 其首要生成物, 即為 l. arabinose。故名。牠是一種具右旋光性的糖, 其所以冠 l. 於 arabinose 前面者, 因與 l. glucose 關係密切故也

國立北平大學工學院化學系三年級釀造學補充講義

Sucrose—亦名 saccharose 或稱蔗糖，爲一分子的 d. glucos^e 及一分子的 fructose 所成。許多成熟的果實及植物汁液中，常含是物，如甘蔗，甜蘿蔔等，含糖量達 18% 以上，爲製糖工業的重要原料，波羅蜜 (ananas) 含蔗糖至 11%，Fraise 6%；Erable, Palmier, Sorghum 等植物，均爲食糖的來源，含糖量甚豐；惟動物體中，則不含有。

蔗糖的構造式，依 Emil Fischer 的意見，應視爲 glucose 與一種 Ketose (Fructose) 結合，失水而成的 fructoside。



從此構造式，可以悟到蔗糖之不靈動性，因構成還原性糖活動力的主要因素，厥爲 aldehyde group 和 Keton

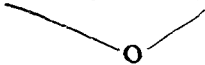
國立北平大學工學院化學系三年級釀造學補充講義

group · 而在蔗糖分子中，二者皆不含有，故對於 Tollen solution 或 Fehling reagent，皆不能使之還原，對於 phenyl hydrazine 亦不能與之結合成 Hydrazone 或 osazone。一種 d. glucose 的溶液，或許是三種物體的混合物 (Aldehyde $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CHO}$; alpha butylene oxide form, $\text{CHOH}(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; 及 Beta



butylene oxide form,

$\text{CHOH}(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$ 。



至于 sucrose 溶液，則只含單純的一種的物體，這個可以解釋 sucrose 易從其溶液中結晶的理由。

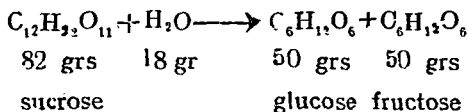
Sucrose 較其他的 disaccharides 易于水化；與淡的有機酸同熱，即能促水化作用的發生；存于酵母中的一種酵素名 Invertase 者，能令 sucrose 起水化甚速，因此 sucrose 雖不能直接起酒精釀酵，然經過 Invertase 的轉化作用以後，變為轉化糖 (Invert sugar)

方
乘
講
二
十
四
年
三
月
卅
五
十

國立北平大學工學院化學系三年級釀造學補充講義

，爲等量的葡萄糖及果糖所合成，此轉化糖終於被酵母中的 zymase 酵素分解爲酒精及碳酸氣。

Sucrose 具強烈的右旋光性，200 gr 的 sucrose 溶解於 100 c.c. 水中，裝在 10 cm 的玻璃柱內，在 20 c 時測之，其旋光度爲 $+66^{\circ}.5$ ，轉化後其旋光度變爲 -20° ，蓋在同樣情形之下，fructose 的旋光度，爲 $-92^{\circ}.25$ ，glucose 的旋光度，爲 $+52^{\circ}.25$ 。就



之式觀之，82 grs 的 sucrose 水化後，應得 glucose 及 fructose 各 50 grs，此時 glucose 的旋光度，應得

$$\frac{52^{\circ}.25}{2} = +26^{\circ}.125; \text{ Fructose 的旋光度應得 } \frac{92^{\circ}.25}{2} =$$

$-46^{\circ}.125$ ，故兩者之和，應爲 $+26^{\circ}.125 + (-46^{\circ}.125) = -20^{\circ}$ 。

Maltose 一名麥芽糖 (malt sugar)，多量存于植物葉細胞汁液內，少量存于動物體中；將澱粉加 Diastase 水化，其最終產品，即爲 maltose。酸能分解 maltose，

國立北平大學工學院化學系三年級釀造學補充講義

將一克分子 *maltose*，與淡鹽酸或硫酸同熱至沸，可得二克分子的 *d. glucose*，此項水化作用，加酵素 *maltase* 亦可完成之。*maltase* 含于尋常酵母細胞中，故酵母可使 *maltose* 第一步水化成 *d. glucose*，第二步變 *d. glucose* 爲酒精。*Maltose* 爲還原性糖，與 *phenylhydrazine* 作用，能生成 *osazone*；這個，表示其分子中含有一 *aldehyde group*。但與 *d. glucos^a* 亦自有其不同之點，除旋光度完全不同外，牠不能令 *reactif de Barfold* (醋酸銅及醋酸，還原 (長時間加熱則可還原))。
• *Maltose* 有一個同分異性體 (*Isomér*)，名 *Iso-maltose* 係 *Disaccharide* 之一種，將 40% 的 *glucose* 溶液，加鹽酸或酵素 *maltase* 令起作用，即得此物；當澱粉煎煮時，亦有少量的 *Iso-maltose* 生成。

Lactose—亦名乳糖 (*milk sugar*)，牛乳中含有之，故名。此糖受酵素 *Lactase* 或酸的水化作用，可被分解爲 *glucose* 及 *galactose*；普通的酵母細胞中，不含酵素 *Lactase*，故酵母對於 *Lactose* 無作用。*Lactose* 易從其水溶液中結晶而出，甜度甚小，一種 *Lactose* 溶液，最易起乳酸或酪酸醱酵 (*fermentation of lactic acid and butyric acid*)。牠亦猶 *maltose*，具還原性，爲還原糖之一種，與 *phenyl hydrazine* 作用，生成 *osazone*。

國立北平大學工學院化學系三年級釀造學補充講義

2. Trisaccharide.

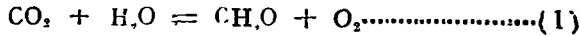
Raffinose—爲三分子 Hexose 失去二分子水而成；組成 raffinose 的 hexoses，計有三種，即 glucose, galactose 及 fructose 是也。此物存于甜蘿蔔汁液中，霜害的甘蔗，大麥及棉實中均含有之，尤以棉實中所含爲富，故名棉實糖。Raffinose 受酵素 sucrase 的水化作用，可析離而成 glucose 及 melibiose；後者係一種 Disaccharide，爲 fructose 及 galactose 的合成物。但如 raffinose 受 Emulsine 的水化作用，則將析離而成 galactose 及 sucrose，下底酵母（“Bottom yeast”）細胞中，常含酵素 melibiose，能使 melibiose 繼續成 fructose 及 galactose。

3. 組合炭水化物的理論

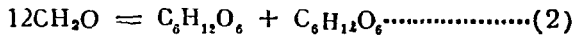
在植物界中，如何生成複雜的糖分子，現在尙不十分明瞭。1870年，Baeyer 研究此問題，曾經發表其報告，謂植物受陽光的影響及葉綠素的觸媒作用，遂于其葉面，吸收炭酸氣而生產糖分。其作用可分三級；第一級，空氣中炭酸氣滲入葉的微孔，與由土壤中吸來的水分，組合成 formaldehyde，炭分遂以此方式而被拘留，養分則復返于空氣。第二級，12 分子的 formaldehyde 凝結而成一分子的葡萄糖，和一分子的果糖；第三級，

國立北平大學工學院化學系三年級釀造學補充講義

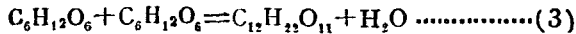
葡萄糖與果糖，又各以一分子凝結而成一分子的蔗糖和水。



formaldehyde



glucose Fructose



Sucrose

許多植物的綠葉，在露置陽光之下以後，可以檢驗出 formaldehyde 的痕迹，但為量甚微，似乎甫經生成，即引起凝縮作用。在由 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 變成 CH_2O 的過程中，中間物—養化炭的產生，為很可能之事，此于 Kelp 海草，可以證明之。

方
乘
講

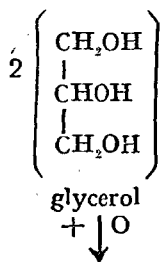
二
十
四
年
三
月
印
五
十

實驗室的組合法—新近化學家，正在做效自然界的法則，從事炭水化物的組合，人們已能從炭酸氣的水溶液，藉金屬鎂的觸媒作用，曝于太陽光線下面，完成光合作用，而產生 formaldehyde Baly 氏曾經研究用某種波長 (wave-length) 的紫外光線，可從炭酸氣的水溶液，用鎂作觸媒，完成光合作用而產生一種 aldohexose 及 formaldehyde，他因是主張 formaldehyde 非光合時的中間生成物，乃係紫外光線作用于糖分子，引起崩潰作用

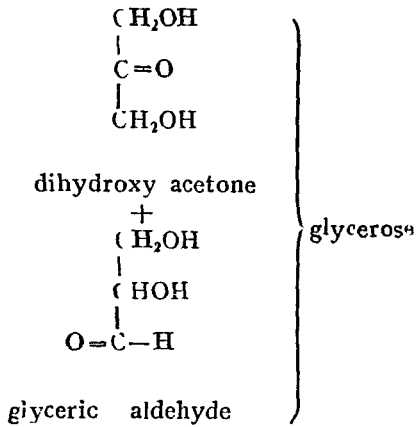
國立北平大學工學院化學系三年級釀造學補充講義

(Degradation) 時所生成的產品。

將 formaldehyde 加石灰水處理，即起複化反應 (Polymerization)，生成一種不能醱酵的糖，稱為 formose (empiric formula $C_6H_{12}O_6$)。但如將 formaldehyde 加養化鎂處理，則複化而成數種糖類混合物，其 empiric formula 亦為 $C_6H_{12}O_6$ ，總稱作 methose，就中一部分可被酵母醱酵而成酒精。倘用 sodium Hypobromite 令 glycerol 養化，其主要產品，為 dihydroxy-acetone，同時產生少量的 glyceric aldehyde。dihydroxy-acetone 與 glyceric aldehyde 的混合物，稱為 glycerose；用淡輕養化鈉溶液處理 glycerose，則生成 Alpha 及 Beta acrose。

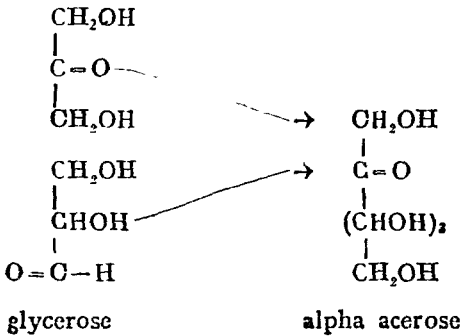


國立北平大學工學院化學系三年級釀造學補充講義



Alpha acrose 即係 d. l. fructose; 後者受酵母的作用，其 d. fructose 起釀酵，留下 l. fructose 一種。Alpha acrose 亦存在於 methose 中，並可由 acrolein dibromide 及輕養化鋇製得之。

方
乘
構
一
十
四
年
三
月
印
五
十



國立北平大學工學院化學系三年級釀造學補充講義

第三節 單糖類與複糖類總論

上述諸種糖類的主要特性，可簡單說明之如次：

(1) 所有 monosaccharides 和幾種 disaccharides (Lactose, maltose, etc). 能從金屬養化物中拔取其養氣，因此命名為還原性糖 (reducing sugar)。許多已知之糖類，具此特性，但有少數糖類，如蔗糖 (sucrose) 及棉實糖 (Raffinose) 之屬，則無此性質，故稱為 non-reducing sugar。還原糖養化後，即生成各式各樣的有機酸。

(2) 還原性糖又自成兩屬；第一屬，性似 aldehydes 其分子中具有一個 -CHO group, 故稱 aldose; 第二屬，性似 Ketons, 其分子中具有一個 =CO group, 故稱 Ketose。此兩屬糖類，對於某幾種特殊作用劑，其反應常呈顯著的區別。例如 Ketose 受無濃酸的分解作用，較 aldose 為易；取 Ketose 稀淡溶液少許，入試管中，一滴滴沿壁加下濃硫酸及 α -naphthol, resorcin, Thynol, phloroglucin 的酒精溶液，則呈紫紅色的環狀物，若將酸，Phenol, 及 Ketose 溶液一同混合，則全部變成深邃的紫紅顏色，此項呈色反應，Aldose 不具有之。又如溴水及碘液，能令 aldose 養化，對於 Ketose 則有難色。用淡硝酸將 aldose 養化後，生成有機酸，其分子中所含炭原子數目，與原來的 aldose

國立北平大學工學院化學系三年級釀造學補充講義

一樣，在 Ketose 則否，養化生成的有機酸，其分子中所含炭原子的數目，較原來的 Ketose 爲少。

(3) 所有還原性糖(mono-saccharides 及幾種 disaccharides) 均能與 phenyl hydrazine 結合，失水而成 Hydrazones或osazones, 此等 Hydrazones或osazones 的溶解度及熔點，各不相同，因此可利用之從多種糖的混合物中分離出某種單純的糖。Methyl phenyl hydrazine 能與 Ketose (fructose etc.) 起作用、產生針狀結晶體的 osazone, 但不能與 aldose (glucose etc) 起同樣的作用。

(4) 複糖類較單糖類性質安定，因其多不含 Aldehyde group或Keton, 故不能使 Fehling reagent 還原，亦不能與 phenyl hydrazine 作用成結晶體的化合物，同時亦不被鹼類分解，但于其水溶液中加淡酸水化，即產生 glucose, 和 fructose, 因之，蔗糖溶液，對於 Phenol + acid 的呈色反應，與一種 Ketose 相同。

(5) 糖類的重要物理性質，即爲對於 polarised light 的旋光度。sucrose, glucose, raffinose 同爲右旋糖，但其旋光度，各不相等；fructose 爲左旋糖，其旋光度與他種左旋糖亦不一致。又複糖類常由其水化前後所生旋光度的變動，而資識別或鑑定。

